

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 01573

(54) Composition d'huile à base d'oligomère synthétique d'oléfines et son utilisation dans des transmissions automatiques et à commande manuelle.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 10 M 3/12; F 16 H 41/32.

(22) Date de dépôt..... 1^{er} février 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 20 février 1981, n° 236.088 et 22 avril 1981, n° 256.452.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 27-8-1982.

(71) Déposant : THE LUBRIZOL CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Donald Irvin Hoke et Brian M. O'Connor.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,
26, av. Kléber, 75116 Paris.

-1-

La présente invention concerne des huiles pour transmissions à utiliser dans des transmissions automatiques et à commande manuelle d'automobiles. Plus particulièrement, elle concerne des huiles pour transmissions automatiques et à commande manuelle à base d'oligomères préparés à partir d'oléfines à base d'hydrocarbures et d'agents d'extrême-pressure. Ces agents d'extrême-pressure comprennent les éléments phosphore et soufre.

Il est connu depuis des années que la lubrification des transmissions à commande manuelle à utiliser dans des véhicules tels que les automobiles et les camions pose des problèmes particuliers exigeant des solutions spécifiques. Par exemple, il est nécessaire de lubrifier suffisamment la transmission à température peu élevée pour empêcher le phénomène appelé grincement des pignons à froid. En même temps, il est souhaitable que la même huile soit utilisée pour empêcher les problèmes qui apparaissent dans les transmissions chaudes comme un cliquetis à chaud et un bruit excessif de roulement. Les transmissions à commande manuelle fonctionnant incorrectement, souvent comme résultat d'une lubrification médiocre, peuvent à la fois gaspiller le combustible et présenter des conditions de fonctionnement dangereuses qui entraînent quelquefois des accidents sérieux.

Dans la lubrification des transmissions automatiques, une viscosité appropriée du fluide aux températures tant basses qu'élevées est essentielle pour un fonctionnement efficace. Une bonne fluidité aux basses températures facilite le démarrage par temps froid et assure que le système hydraulique de commande "changera de vitesse" correctement. Une forte viscosité aux températures élevées assure la pompabilité et un fonctionnement satisfaisant des convertisseurs, des valves, des embrayages, des pignons et des paliers.

-2-

Ces exigences contradictoires de fluidité requièrent un produit présentant les propriétés suivantes :

a) Conservation de la viscosité aux températures élevées

5 b) Fluidité à basse température

c) Stabilité au cisaillement.

En conséquence, la recherche d'huiles utiles pour emploi dans des transmissions à commande manuelle et automatique dans toutes les conditions de fonctionnement continue à
10 présenter de l'intérêt.

L'utilisation d'huiles synthétiques dérivées de l'oligomérisation d'oléfiniques, en particulier d'hydrocarbures oléfiniques, est connue ; voir, par exemple, la compilation "Synthetic Oils and Greases for Lubricants -
15 Recent Developments", par M. William Ranney, publiée par Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, E.U.A., 1976, en particulier pages 292-304. En général, ces huiles ont été utilisées comme lubrifiants pour moteurs. Voir, par exemple, le brevet des E.U.A. N° 4 175 047 aux noms
20 de Schick et autres. Divers brevets et d'autres références de la technique antérieure ont décrit des techniques utiles pour produire de telles huiles et pour les composer ; voir, par exemple, les brevets des E.U.A. N° 3 149 178 aux noms de Hamilton et autres ; 3 682 823 aux noms de Smith et
25 autres ; 3 780 128 au nom de Schubkin ; 4 032 591 aux noms de Cupples et autres ; 4 167 534 aux noms de Petrillo et autres ; et 4 175 046 aux noms de Coant et autres.

Tous ces brevets et la compilation de Ranney sont incorporés ici par référence pour leurs descriptions
30 concernant des oléfines oligomérisées, leur préparation et leurs utilisations.

La présente invention fournit une composition d'huile comprenant :

35 (A) Une huile de base exemple d'esters d'acides carboxyliques comprenant une quantité majeure d'un oligomère

synthétique liquide d'oléfines à base d'hydrocarbures ; et

(B) une quantité mineure d'agent d'extrême-pression contenant du phosphore et du soufre,

cette composition d'huile ayant une viscosité de moins
5 d'environ 100 000 cPo à -40°C (conformément à la norme ASTM D-2983), une teneur en phosphore de moins d'environ 0,10 pour cent en poids et une teneur en soufre de moins d'environ 1,5 pour cent en poids.

Des procédés pour faire fonctionner une transmission
10 à commande manuelle d'automobile selon lesquels on lubrifie cette transmission avec la composition d'huile décrite ci-dessus ainsi que des transmissions à commande manuelle pour automobiles contenant la composition d'huile sont compris aussi dans le cadre général de l'invention.

15 La présente invention fournit aussi un procédé pour faire fonctionner une transmission automatique d'automobile selon lequel on lubrifie la transmission avec une composition fluide pour transmission automatique comprenant

(A-1) Une huile de base comprenant une quantité
20 majeure d'un oligomère synthétique liquide d'oléfines à base d'hydrocarbures, et

(B) une quantité mineure d'agent d'extrême-pression contenant du phosphore et du soufre,

cette composition fluide pour transmission automatique
25 ayant une viscosité de moins d'environ 50 000 cPo à -40°C (conformément à la norme ASTM D-2983), une teneur en phosphore de moins d'environ 0,10 pour cent en poids et une teneur en soufre de moins d'environ 1,5 pour cent en poids.

Les compositions selon la présente invention résolvent
30 les problèmes à basse température des transmissions à commande manuelle et automatiques décrits ci-dessus, tout en maintenant la protection nécessaire à température élevée. Les compositions selon l'invention présentent une excellente fluidité à basse température qui, quand on les utilise dans
35 des transmissions automatiques, entraîne de plus grandes

économies de combustible et de meilleures caractéristiques de démarrage et de fonctionnement aux basses températures. Les compositions selon l'invention présentent aussi d'excellentes propriétés d'inhibition de l'oxydation. De plus, les compositions selon l'invention ont une stabilité au cisaillement étonnamment élevée. En outre, les compositions selon l'invention présentent d'excellentes propriétés d'indice de viscosité (IV), ce qui élimine ou réduit le besoin d'additifs améliorant l'indice de viscosité. Cela est particulièrement important dans les fluides pour transmissions automatiques où les propriétés d'indice de viscosité sont importantes.

(A) L'oligomère synthétique d'oléfines

Comme indiqué ci-dessus, les compositions d'huile selon la présente invention comprennent au moins une huile de base exempte d'esters d'acides carboxyliques qui, à son tour, est constituée d'une quantité majeure d'au moins un oligomère synthétique liquide d'oléfine à base d'hydrocarbure. Les huiles de base sont exemptes d'esters d'acides carboxyliques. Cela veut dire qu'elles contiennent moins de cinq pour cent d'ester d'acide carboxylique, en particulier des esters d'acides carboxyliques connus comme étant utiles dans des lubrifiants esters synthétiques. Voir, par exemple, les esters d'acides carboxyliques décrits dans le texte "Synthetic Lubricants" de Gunderson et Hart, Reinhold Publishing Corporation (1962), pages 151-241 et 388-399 et le brevet des E.U.A. N° 4 175 047 précité.

La description d'huiles utilisées dans la présente invention comme "huiles de base" reflète le fait que les compositions d'huile sont à base de ces huiles ; en d'autres termes, ce sont les huiles prédominantes dans la composition d'huile lubrifiante. Ces compositions d'huile contiennent plus de 50 pour cent en poids, généralement plus d'environ 70 pour cent, souvent jusqu'à 85 ou 95 pour cent d'huile d'oligomère synthétique d'oléfine. Ces huiles d'oligomères

d'oléfines peuvent être mélangées avec divers autres types d'huiles, d'hydrocarbures ou autres (du moment que les autres paramètres de description sont satisfaits). Les exemples particuliers comprennent des huiles de benzène alcoylé, des huiles de silicate, des huiles à base de polyglycols, etc. De nombreuses telles huiles synthétiques utiles sont connues dans la technique. Les huiles d'oligomères synthétiques selon la présente invention peuvent aussi être combinées avec diverses huiles naturelles telles que celles dérivées de sources minérales (pétrole, charbon, schiste, etc.) ainsi que d'autres sources telles que végétales et animales. Typiquement, toutefois, les compositions d'huile selon la présente invention contiennent des huiles de base constituées essentiellement d'huile d'oligomère synthétique d'oléfine.

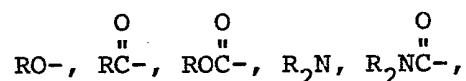
Les huiles d'oligomères synthétiques selon la présente invention sont liquides à la température ambiante et présentent un écoulement de fluide à cette température. De plus, leurs propriétés de viscosité sont telles qu'à -40°C la viscosité des compositions à base de ces huiles peut être mesurée par la méthode de la norme ASTM D-2983 et trouvée inférieure à environ 100 000 cPo à cette température. Cela peut être obtenu en ayant une huile d'oligomère d'oléfine possédant par elle-même la viscosité appropriée ou en mélangeant un oligomère d'oléfine avec une ou plusieurs autres huiles comme indiqué ci-dessus pour obtenir les propriétés de viscosité désirées.

Les compositions d'huile selon la présente invention ont une viscosité de moins d'environ 100 000 cPo à -40°C, comme mesuré par la méthode de la norme ASTM D-2983. Souvent, elles ont une viscosité de moins d'environ 12 000 cPo à -40°C. Typiquement, les huiles selon la présente invention ont des viscosités de moins d'environ 20 centistokes à 100°C. Plus habituellement, la viscosité de la composition d'huile est inférieure à environ 12 centistokes à 100°C.

Les huiles d'oligomères d'oléfines qui sont le constituant majeur des compositions d'huile selon la présente invention sont, par nature, à base d'hydrocarbures. L'expression "à base d'hydrocarbure", quand elle est utilisée ici, désigne un composé, une composition, etc., ayant un caractère hydrocarboné prédominant dans le contexte de l'invention. De telles matières comprennent les suivantes :

1. Des hydrocarbures, des compositions d'hydrocarbures, etc., c'est-à-dire des matières aliphatiques (par exemple à groupes alcoyle ou alcényle), alicycliques (par exemple à groupes cycloalcoyle ou cycloalcényle), aromatiques, aromatiques à substitution aliphatique ou alicyclique, aliphatiques et alicycliques à substitution aromatique, etc.

2. Des hydrocarbures substitués, des compositions de tels composés, etc., c'est-à-dire des matières contenant des substituants non-hydrocarbyle qui, dans le contexte de la présente invention, n'altèrent pas le caractère hydrocarboné prédominant de la matière. Des substituants appropriés sont bien connus de l'homme de l'art ; des exemples en sont les suivants : halogéno, nitro, cyano,



(R étant de l'hydrogène ou un radical d'hydrocarbure).

3. Des hétérocomposés, des compositions de tels composés, etc., c'est-à-dire des matières qui, bien que d'un caractère hydrocarboné prédominant dans le contexte de la présente invention, contiennent des atomes autres que de carbone dans une chaîne ou un noyau composés par ailleurs d'atomes de carbone. Des hétéro-atomes appropriés seront évidents pour l'homme de l'art et comprennent, par exemple, ceux d'oxygène, de soufre et d'azote.

En général, il n'y aura pas plus d'environ trois substituants ou hétéro-atomes présents, et de préférence

pas plus d'un seul, par 10 atomes de carbone dans le composé, la composition ou la matière à base d'hydrocarbure.

Des expressions telles que "à base d'alcoyle" et celles du même genre ont une signification analogue à celle expliquée ci-dessus par rapport à des matières alcoylliques et analogues.

De préférence, les huiles à base d'oligomères d'oléfines dans les compositions d'huile selon la présente invention sont purement hydrocarbonées. Habituellement, cela signifie que les oléfines utilisées pour les préparer sont aussi de caractère purement hydrocarbyle.

Les huiles de base oligomères selon la présente invention sont préparées en oligomérisant une ou plusieurs oléfines de manière à former un produit qui peut servir d'huile de base, isolément ou en mélange comme décrit ci-dessus. Généralement, ces oléfines seront des mono-oléfines, bien que dans certains cas diverses quantités de dioléfines, en particulier de dioléfines non conjuguées, puissent être utilisées du moment que les produits donnent des huiles ayant les propriétés appropriées. D'une manière similaire, ces oléfines sont habituellement de nature aliphatique, et ne contiennent donc pas de groupes aromatiques bien que des quantités relativement petites d'oléfines contenant des groupes aromatiques puissent être utilisées, en particulier en mélange. Les oléfines utilisées pour produire les huiles de base oligomères selon la présente invention ont une double liaison (oléfinique) située dans une position quelconque dans leur structure. Souvent, on utilise un mélange ayant une distribution statistique de doubles liaisons situées dans toutes les positions possibles. Typiquement, toutefois, on utilise exclusivement ou au moins principalement des alpha-oléfines (1-oléfines). Habituellement, ces alpha-oléfines et, en fait, les autres oléfines internes, sont normales ; c'est-à-dire que ce

sont des composés à chaîne droite n'ayant pas de ramification. Des oléfines à chaîne ramifiée, en particulier en mélange, peuvent aussi être utilisées. Habituellement, les oléfines utilisées dans la production des oligomères
5 utilisés comme huiles de base pour les compositions d'huile selon la présente invention contiennent environ 6-18 atomes de carbone, habituellement environ 8-12 atomes de carbone. On peut utiliser un mélange de composés contenant en moyenne environ 10 atomes de carbone
10 (moyenne en poids). Habituellement, cette fraction est de nature purement hydrocarbyle. Comme indiqué ci-dessus, elle est en tout cas à base d'hydrocarbures.

La préparation des oligomères d'oléfinés utilisés comme huiles de base dans les compositions selon la présente invention peut être effectuée par de nombreuses
15 techniques connues de l'homme de l'art. Parmi ces techniques, se trouve la polymérisation cationique des mélanges d'oléfinés décrits ci-dessus, en particulier des mélanges d'alpha-oléfinés normales d'environ 6-18 atomes de
20 carbone. Ces oligomérisations cationiques sont habituellement catalysées par des acides de Lewis. Un certain nombre de tels procédés ont été décrits ; voir, par exemple, les brevets des E.U.A. N° 3 149 178 (aux noms de Hamilton et autres) ; 3 376 360 (au nom de Feezel) ;
25 3 382 291 (au nom de Brennan) ; 3 576 898 (aux noms de Blake et autres) ; et 3 763 244 (au nom de Shubkin), qui sont incorporés ici par référence pour leurs descriptions de procédés de préparation d'oligomères d'oléfinés.

Les oligomères utilisés dans les huiles de base de la présente invention sont des oligomères hydrogénés ou des
30 oligomères non hydrogénés. Des procédés pour l'hydrogénation de tels oligomères sont connus. Voir, par exemple, le brevet N° 3 149 178 précité, ainsi que les brevets des E.U.A. N° 3 682 823 (aux noms de Smith et autres),
35 3 780 128 (au nom de Shubkin), 3 804 134 (au nom de Romine),

4 032 591 (aux noms de Cupples et autres), 4 167 534 (aux noms de Petrillo et autres), 4 175 046 (au nom de Coant) et 4 175 047 (au nom de Schick). Chacun de ces brevets est incorporé ici par référence pour son contenu concernant les huiles synthétiques et, en particulier, leur hydrogénation. Une huile de base composée seulement d'oligomères hydrogénés ou seulement d'oligomères non hydrogénés peut être utilisée dans les compositions d'huile selon la présente invention. En variante, on peut utiliser des huiles de base constituées de mélanges des deux types d'oligomères, c'est-à-dire hydrogénés et non hydrogénés, isolément ou en mélange avec d'autres matières comme indiqué ci-dessus. Typiquement, toutefois, le mélange est constitué uniquement d'oligomères hydrogénés ou uniquement d'oligomères non hydrogénés.

Comme indiqué ci-dessus, les huiles de base de la présente invention comprennent des oligomères oléfiniques en mélange avec d'autres matières telles que celles décrites ci-dessus. Souvent, toutefois, l'huile de base contient pas plus d'environ 10 pour cent en poids d'huile naturelle ou d'huile synthétique non-oléfinique et, dans de nombreux cas, elle est constituée essentiellement d'oligomères synthétiques liquides d'oléfines à base d'hydrocarbures. Typiquement, ces oligomères sont de caractère purement hydrocarbyle et sont constitués d'alpha-oléfines normales contenant environ 6-18 atomes de carbone, souvent d'alpha-oléfines normales contenant en moyenne (en poids) environ 10 atomes de carbone.

(B) Les agents d'extrême-pression

Les additifs et agents d'extrême-pression ou "E.P." sont bien connus de l'homme de l'art. Ils sont souvent appelés aussi agents de support de charge. Ces matières sont des produits chimiques que l'on ajoute aux huiles lubrifiantes pour empêcher un contact métal-métal entre des surfaces en mouvement l'une par rapport à l'autre durant

la lubrification. Un tel contact métal-métal peut conduire à une usure et finalement à la destruction catastrophique de pièces métalliques. On trouve des descriptions d'agents d'extrême-pression dans la technique antérieure. Voir, par exemple, "Lubricant Additives", par Smalheer et Kennedy, Lezius-Hiles Co., Cleveland, Ohio (1967), pages 9-11, en particulier, et le brevet des E.U.A. N° 4 162 985. Ces deux références sont incorporées ici par référence pour leurs descriptions concernant des agents E.P.

Les agents d'extrême-pression utilisés dans les compositions d'huile selon la présente invention contiennent du phosphore et du soufre, habituellement dans une forme chimiquement combinée. Cela ne veut pas dire qu'un agent unique (ou même un composé unique dans un agent donné) contient à la fois du phosphore et du soufre, bien que ce puisse être le cas. Il est suffisant qu'au moins un agent ou composé contenant du phosphore et un second agent ou composé contenant du soufre soient présents. Il arrive parfois que les deux éléments soient présents dans un même agent ou composé. Dans d'autres cas, un agent ou composé peut contenir les deux éléments et l'autre un seul. Dans d'autres cas encore, chacun des deux agents ou composés peut contenir du phosphore ou du soufre. De plus, des agents supplémentaires ne contenant ni phosphore ni soufre peuvent être présents. Il est nécessaire seulement qu'il y ait au moins un agent E.P. ou une combinaison d'agents E.P. contenant du soufre et du phosphore.

Les agents d'extrême-pression sont habituellement des composés organiques en ce sens qu'ils contiennent au moins une portion organique dans leur structure. Ce peuvent être des sels de métaux d'acides organiques, auquel cas il y a des portions tant inorganique qu'organique dans la molécule. Dans d'autres cas, ils peuvent être entièrement organiques et ne contiennent pas de portion inorganique ou métallique. Parmi les agents d'extrême-pression plus

typiques pour utilisation dans les compositions d'huile selon la présente invention, se trouvent les xanthates, des huiles grasses sulfurées, des huiles grasses traitées au chlorure de soufre, des huiles grasses phospho-
5 sulfurées, des disulfures de benzyle et de chlorobenzyle, des polysulfures d'alcyle, des mélanges de phosphites de mono-, di- et tri-alcyle, des mélanges de mono- et di-alcarylphosphates, des dialcylldithiocarbamates de zinc et de plomb et des organodithiophosphates de zinc. Des agents
10 d'extrême-pression supplémentaires ne contenant ni phosphore ni soufre comprennent des cires de paraffine chlorées, des savons de plomb comme le naphthénate de plomb et d'autres matières connues de l'homme de l'art. Un certain nombre d'agents d'extrême-pression ont été décrits
15 dans la technique, comprenant ceux indiqués ci-dessus et d'autres types encore : voir, par exemple, la description dans "Lubricant Additives - Recent Developments" par M.W. Ranney, Noyes Data Corporation, New Jersey (1978), en particulier pages 165-204, ce document étant incorporé ici
20 par référence pour son contenu à ce sujet.

Les agents d'extrême-pression utilisés dans les compositions d'huile selon la présente invention sont souvent incorporés dans des concentrés ou paquets d'additifs et sous cette forme peuvent contenir un ou plusieurs solvants/
25 diluants inertes qui à leur tour peuvent constituer une ou plusieurs huiles. Ces huiles ne sont pas considérées comme étant des huiles de base au sens de la présente invention et en raison de leur proportion relativement faible dans les compositions d'huile totales de la présente invention,
30 elles ne sont pas comprises dans le terme "huiles de base" tel qu'utilisé ici.

L'agent ou les agents d'extrême-pression utilisés dans les compositions d'huile selon la présente invention sont utilisés à une concentration convenable pour donner
35 une composition d'huile contenant moins d'environ 0,10 pour

cent en poids de phosphore et moins d'environ 1,5 pour cent en poids de soufre. Typiquement, ils contiennent moins de 0,05 pour cent de phosphore et moins de 1,0 pour cent de soufre et, comme la teneur en phosphore et en soufre de l'agent peut être elle-même un pourcentage relativement faible de son poids total, cela veut dire que l'agent peut être utilisé à raison, par exemple, d'environ 0,25-10 pour cent d'agent contenant du phosphore et d'environ 0,25-20 pour cent d'agent contenant du soufre. Habituellement, toutefois, l'agent ou les agents d'extrême-pression seront utilisés à raison, par exemple, d'environ 0,5-10 pour cent de chaque agent. Si l'agent utilisé contient à la fois du phosphore et du soufre, il est utilisé à des concentrations convenables pour donner des compositions d'huile ayant les teneurs en phosphore et en soufre spécifiées ci-dessus. Généralement, les compositions d'huile selon la présente invention contiennent au moins environ 0,01 pour cent en poids tant de phosphore que de soufre. Typiquement, elles contiennent au moins environ 0,02 pour cent de phosphore et environ 0,2 pour cent de soufre.

D'autres additifs supplémentaires connus peuvent être inclus dans les compositions d'huile selon la présente invention. Par exemple, il est souvent souhaitable d'inclure un agent antimousse tel qu'un fluide siliconique d'une haute viscosité, comme un polymère de diméthylsilicone ayant une viscosité cinématique à 25°C d'environ 1000 cPo. On prépare un agent antimousse typique en diluant environ 10 parties en poids de polymère de diméthylsilicone avec du kérosène de manière à obtenir 100 parties en poids de solution. On utilise ensuite de 0,005 à 0,5 pour cent en poids de ce concentré dans la composition d'huile finie. Des anti-oxydants peuvent aussi être utilisés dans les compositions d'huile selon la présente invention. Des amines jouent souvent ce rôle, en particulier des amines arylées telles que des phényl naphtyl

amines, des phénylène diamines, etc. Elles sont utilisées typiquement à raison de 0,1 à 2,5 pour cent en poids. Des agents améliorant l'indice de viscosité peuvent être utilisés dans les compositions selon la présente invention.

- 5 Souvent, de telles matières sont des polymères de poids moléculaire élevé, par exemple d'esters acryliques, comme la matière vendue par Rohm and Haas Company de Philadelphie, Pennsylvanie, sous le nom commercial "ACRYLOID". Généralement, on peut utiliser des quantités relativement
- 10 petites de ces agents améliorant la viscosité, comme d'environ 0,01 à environ 2,5 pour cent(en poids) d'agent améliorant l'indice de viscosité de poids moléculaire élevé. On peut utiliser des agents améliorant l'indice de viscosité du type hydrocarbure, comme des polymères
- 15 d'hydrocarbures ; des polymères polyisobutène sont particulièrement bien connus à ce propos comme agents améliorant l'indice de viscosité, en particulier ceux ayant des poids moléculaires compris entre 50 000 et 250 000 et plus élevés. Typiquement, ils sont utilisés à raison d'environ
- 20 2,5 à 25 pour cent en poids, quelquefois environ 4 à 20 pour cent, par rapport à la composition d'huile totale.

D'autres additifs connus dans la technique peuvent aussi être inclus dans les compositions d'huile selon la présente invention du moment que leur effet cumulé n'est

25 pas tel que l'on dépasse les paramètres de viscosité ou de teneurs en éléments spécifiés ci-dessus.

Exemples

Exemple 1

- Une huile pour transmission destinée à des transmissions à commande manuelle est préparée par mélange de
- 30 100 parties en poids d'oligomère synthétique d'oléfines préparé par polymérisation cationique d'une fraction d'oléfines normales contenant en moyenne 10 atomes de carbone, de 8,25 parties d'un agent d'extrême-pression
- 35 disponible dans le commerce comprenant un mélange de sels

d'amines aliphatiques d'acides alcoylphosphoriques contenant du soufre/ de l'oxygène et de 0,25 partie en poids d'Acryloid 150. On effectue l'opération de mélange de manière à obtenir une dispersion homogène.

5 Exemple 2

Une huile synthétique utilisable comme fluide pour transmissions à commande manuelle est préparée par mélange en utilisant la composition de l'exemple 1 avec l'addition de 15 parties en poids d'un agent améliorant l'indice de viscosité poly(isobutène).

10 Exemple 3

On prépare une huile pour transmissions à commande manuelle à base de lubrifiants synthétiques en mélangeant une huile à base mixte et l'agent E.P. et antimousse décrit dans l'exemple 1 dans les quantités spécifiées dans l'exemple 1. L'huile à base mixte comprend 55 pour cent en poids de l'oligomère synthétique décrit dans l'exemple 1 et 45 pour cent en poids d'une huile d'oligomère synthétique d'oléfine ayant une viscosité de 40 cSt à 100°C, disponible en provenance de Uniroyal, Inc., Uniroyal Chemical Division of Naugatuck, Conn., E.U.A., sous le nom commercial PAO 40.

On place l'huile de l'exemple 1 comme huile pour transmission dans une transmission à commande manuelle à 5 vitesses installée dans une automobile Ford Mustang 1980 équipée d'un moteur de 2-3 litres. On trouve qu'elle lubrifie la transmission de manière satisfaisante dans des conditions de fonctionnement tant à froid qu'à chaud.

Comme spécifié précédemment, la présente invention fournit aussi un procédé pour faire fonctionner une transmission automatique d'automobile selon lequel on lubrifie la transmission avec une composition fluide pour transmissions automatiques comprenant :

30 (A-1) Une huile de base comprenant une quantité majeure d'un oligomère synthétique liquide d'oléfines à base d'hydrocarbures, et

(B) Une quantité mineure d'agent d'extrême-pression contenant du phosphore et du soufre.

La description d'huiles utilisées dans les fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention
5 comme "huiles de base" (A-1) reflète le fait que les compositions d'huile sont à base de ces huiles ; en d'autres termes, ce sont les huiles prédominantes dans la composition d'huile lubrifiante. Ces compositions d'huile
10 contiennent plus de 50 pour cent en poids, généralement plus d'environ 70 pour cent, souvent jusqu'à 85 ou 95 pour cent d'huile d'oligomère synthétique d'oléfine. Ces huiles d'oligomères d'oléfines peuvent être mélangées avec divers autres types d'huiles, d'hydrocarbures ou autres (du moment que les autres paramètres de description sont
15 satisfaits). Des exemples particuliers comprennent des huiles de benzène alcoylé, des huiles d'esters d'acides carboxyliques, des huiles de silicate, des huiles à base de polyglycols, etc. De nombreuses telles huiles synthétiques utiles sont connues dans la technique. Les huiles
20 synthétiques d'oligomères d'oléfines selon la présente invention peuvent aussi être combinées avec diverses huiles naturelles telles que celles dérivées de sources minérales (pétrole, charbon, schiste, etc.) ainsi que d'autres sources telles que végétales et animales. Typiquement, toutefois, les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention contiennent des huiles de base constituées essentiellement
25 d'huile d'oligomère synthétique d'oléfine.

Les huiles d'oligomères synthétiques selon la présente
30 invention sont liquides à la température ambiante et présentent un écoulement de fluide à cette température. De plus, leurs propriétés de viscosité sont telles qu'à -40°C la viscosité des compositions fluides pour transmissions automatiques à base de ces huiles, mesurée selon la méthode
35 de la norme ASTM D-2983, est inférieure à environ 50 000 cPo

à cette température. On peut obtenir cela en ayant une huile d'oligomère d'oléfine possédant par elle-même la viscosité appropriée ou en mélangeant un oligomère d'oléfine avec une ou plusieurs autres huiles comme
5 indiqué ci-dessus pour obtenir les propriétés désirées de viscosité.

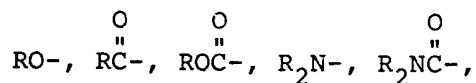
Les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention ont une viscosité de moins d'environ 50 000 cPo à -40°C, comme mesuré par la
10 méthode de la norme ASTM D-2983. Souvent, elles ont une viscosité de moins d'environ 12 000 cPo à -40°C. Typiquement, les fluides selon la présente invention ont des viscosités de moins d'environ 20 centistokes à 100°C. Plus habituellement, la viscosité de la composition fluide est
15 inférieure à environ 12 centistokes à 100°C. Typiquement, la viscosité de la composition fluide pour transmissions automatiques est inférieure à environ 8 centistokes à 100°C.

Les huiles d'oligomères synthétiques d'oléfines qui
20 sont le constituant majeur des compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention sont, par nature, à base d'hydrocarbures. L'expression "à base d'hydrocarbure", quand elle est utilisée ici, désigne un composé, une composition, etc., ayant un carac-
25 tère hydrocarboné prédominant dans le contexte de l'invention. De telles matières comprennent les suivantes :

1. Des hydrocarbures, des compositions d'hydrocarbures, etc., c'est-à-dire des matières aliphatiques (par exemple à groupes alcoyle ou alcényle), alicycliques (par
30 exemple à groupes cycloalcoyle ou cycloalcényle), aromatiques, aromatiques à substitution aliphatique ou alicyclique, aliphatiques et alicycliques à substitution aromatique, etc.

2. Des hydrocarbures substitués, des compositions de
35 tels composés, etc., c'est-à-dire des matières contenant

des substituants non-hydrocarbyle qui, dans le contexte de la présente invention, n'altèrent pas le caractère hydrocarboné prédominant de la matière. Des substituants appropriés sont bien connus de l'homme de l'art ; des
 5 exemples en sont les suivants : halogéno, nitro, cyano,



(R étant de l'hydrogène ou un radical d'hydrocarbure).

3. Des hétéro-composés, des compositions de tels composés, etc., c'est-à-dire des matières qui, bien que d'un
 10 caractère hydrocarboné prédominant dans le contexte de la présente invention, contiennent des atomes autres que de carbone dans une chaîne ou un noyau composés par ailleurs d'atomes de carbone. Des hétéro-atomes appropriés seront évidents pour l'homme de l'art et comprennent, par
 15 exemple, ceux d'oxygène et d'azote.

En général, il n'y aura pas plus d'environ trois substituants ou hétéro-atomes présents, et de préférence pas plus d'un seul, par 10 atomes de carbone dans le composé, la composition ou la matière à base d'hydro-
 20 carbures.

Des expressions telles que "à base d'alcoyle" et celles du même genre ont une signification analogue à celle expliquée ci-dessus par rapport à des matières alcoyliques et analogues.

25 De préférence, les huiles d'oligomères synthétiques d'oléfines dans les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention sont purement hydrocarbonées. Habituellement, cela signifie que les oléfines utilisées pour les préparer sont aussi
 30 de caractère purement hydrocarbyle.

On prépare les huiles oligomères synthétiques selon la présente invention en oligomérisant une ou plusieurs oléfines de manière à former un produit qui peut servir d'huile de base, isolément ou en mélange comme décrit

ci-dessus. Généralement, ces oléfines seront des mono-
oléfines, bien que dans certains cas diverses quantités de
dioléfines, en particulier de dioléfines non conjuguées,
puissent être utilisées du moment que les produits donnent
5 des huiles ayant les propriétés appropriées. D'une manière
similaire, ces oléfines sont habituellement de nature ali-
phatique, et ne contiennent donc pas de groupes aromatiques
bien que des quantités relativement petites d'oléfines
contenant des groupes aromatiques puissent être utilisées,
10 en particulier en mélange. Les oléfines utilisées pour
produire les huiles de base oligomères selon la présente
invention ont une double liaison (oléfinique) située dans
une position quelconque dans leur structure. Souvent, on
utilise un mélange ayant une distribution statistique de
15 doubles liaisons situées dans toutes les positions pos-
sibles. Typiquement, toutefois, on utilise exclusivement ou
au moins principalement des alpha-oléfines (1-oléfines).
Habituellement, ces alpha-oléfines et, en fait, les autres
oléfines internes, sont normales ; c'est-à-dire que ce
20 sont des composés à chaîne droite n'ayant pas de ramifi-
cation. Des oléfines à chaîne ramifiée, en particulier en
mélange, peuvent aussi être utilisées. Habituellement,
les oléfines utilisées dans la production des oligomères
utilisés comme huiles de base pour les compositions fluides
25 pour transmissions automatiques selon la présente invention
contiennent environ 6-18 atomes de carbone, habituellement
environ 8-12 atomes de carbone. On peut utiliser un mélange
de composés contenant en moyenne environ 10 atomes de
carbone (moyenne en poids). Habituellement, cette fraction
30 est de nature purement hydrocarbyle. Comme indiqué ci-
dessus, elle est en tout cas à base d'hydrocarbures.

La préparation des oligomères d'oléfines utilisés
comme huiles de base dans les compositions fluides pour
transmissions automatiques selon la présente invention
35 peut être effectuée par de nombreuses techniques connues

de l'homme de l'art. Parmi ces techniques, se trouve la polymérisation cationique des mélanges d'oléfines décrits ci-dessus, en particulier des mélanges d'alpha-oléfines normales d'environ 6-18 atomes de carbone. Ces oligomérisations cationiques sont habituellement catalysées par des acides de Lewis. Un certain nombre de tels procédés ont été décrits ; voir, par exemple, les brevets des E.U.A. N° 3 149 178 (aux noms de Hamilton et autres) ; 3 376 360 (au nom de Feezel) ; 3 382 291 (au nom de Brennan) ; 3 576 898 (aux noms de Blake et autres) et 3 763 244 (au nom de Shubkin), qui sont incorporés ici par référence pour leurs descriptions de procédés de préparation d'oligomères d'oléfines.

Les oligomères synthétiques d'oléfines utilisés comme huiles de base dans les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention sont des oligomères hydrogénés ou des oligomères non hydrogénés. Des procédés pour l'hydrogénation de tels oligomères sont connus. Voir, par exemple, le brevet N° 3 149 178 précité, ainsi que les brevets des E.U.A. N° 3 682 823 (aux noms de Smith et autres) ; 3 780 128 (au nom de Shubkin) ; 3 808 134 (au nom de Romone) ; 4 032 591 (aux noms de Cupples et autres) ; 4 167 534 (aux noms de Petrillo et autres) ; 4 175 046 (au nom de Coant) ; et 4 175 047 (au nom de Schick). Chacun de ces brevets est incorporé ici par référence pour son contenu concernant les huiles synthétiques et, en particulier, leur hydrogénation. Une huile de base composée seulement d'oligomères hydrogénés ou seulement d'oligomères non hydrogénés peut être utilisée dans les compositions d'huile selon la présente invention. En variante, on peut utiliser des huiles de base constituées de mélanges des deux types d'oligomères, c'est-à-dire hydrogénés et non hydrogénés, isolément ou en mélange avec d'autres matières comme indiqué ci-dessus. Typiquement, toutefois, le mélange est constitué uniquement

d'oligomères hydrogénés ou uniquement d'oligomères non hydrogénés.

Comme indiqué ci-dessus, les huiles de base utilisées dans les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention comprennent des oligomères oléfiniques en mélange avec d'autres matières telles que celles décrites ci-dessus. Souvent, toutefois, l'huile de base contient pas plus d'environ 10 pour cent en poids d'huile naturelle ou d'huile synthétique non-oléfinique et, dans de nombreux cas, elle est constituée essentiellement d'oligomères synthétiques liquides d'oléfines à base d'hydrocarbures. Typiquement, ces oligomères sont de caractère purement hydrocarbyle et sont constitués d'alpha-oléfines normales contenant environ 6-18 atomes de carbone, souvent d'alpha-oléfines normales contenant en moyenne (en poids) environ 10 atomes de carbone.

Des additifs et agents d'extrême-pression ou "E.P." (B) sont bien connus de l'homme de l'art. Il sont souvent appelés aussi agents de support de charge. Ces matières sont des produits chimiques que l'on ajoute aux huiles lubrifiantes pour empêcher un contact métal-métal entre des surfaces en mouvement l'une par rapport à l'autre durant la lubrification. Un tel contact métal-métal peut conduire à une usure et finalement à la destruction catastrophique de pièces métalliques. On trouve des descriptions d'agents d'extrême-pression dans la technique antérieure. Voir, par exemple, "Lubricant Additives", par Smalheer et Knedy, Lezius-Hiles Co., Cleveland, Ohio (1967), pages 9-11, en particulier, et le brevet des E.U.A. N° 4 162 985. Ces deux références sont incorporées ici par référence pour leurs descriptions concernant des agents E.P.

Les agents d'extrême-pression utilisés dans les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention contiennent du phosphore et du soufre, habituellement dans une forme chimiquement combinée. Cela

ne veut pas dire qu'un agent unique (ou même un composé unique dans un agent donné) contient à la fois du phosphore et du soufre, bien que ce puisse être le cas. Il est suffisant qu'au moins un agent ou composé contenant du phosphore et un second agent ou composé contenant du soufre soient présents. Il arrive parfois que les deux éléments soient présents dans un même agent ou composé. Dans d'autres cas, un agent ou composé peut contenir les deux éléments et l'autre un seul. De plus, des agents supplémentaires ne contenant ni phosphore ni soufre peuvent être présents. Il est nécessaire seulement qu'il y ait au moins un agent E.P. ou une combinaison d'agents E.P. contenant du soufre et du phosphore.

Les agents d'extrême-pression sont habituellement des composés organiques en ce sens qu'ils contiennent au moins une portion organique dans leur structure. Ce peuvent être des sels de métaux d'acides organiques, auquel cas il y a des portions tant inorganique qu'organique dans la molécule. Dans d'autres cas, ils peuvent être entièrement organiques et ne contiennent pas de portion inorganique ou métallique. Parmi les agents d'extrême-pression plus typiques pour utilisation dans les compositions d'huile selon la présente invention, se trouvent des sulfures et polysulfures organiques, comme le disulfure de benzyle, le disulfure de bis-(chlorobenzyle), le tétrasulfure de di-butyle, l'huile de spermacéti sulfurée, l'ester de méthyle sulfuré d'acide oléique, le terpène sulfuré, des produits d'addition de Diels-Alder sulfurés, des hydroxy thioéthers, etc. ; des hydrocarbures phosphosulfurés, comme le produit de réaction de sulfure de phosphore avec la térébenthine ou l'oléate de méthyle ; des esters d'acides du phosphore tels que des phosphites de dihydrocarbyle et de trihydrocarbyle, à savoir le phosphite de dibutyle, le phosphite de di-heptyle, le phosphite de dicyclohexyle, le phosphite de dipentyle et de phényle, le phosphite de tridécyle, le

phosphite de distéaryle et un phosphite de polypropylène-phénol ; des thiocarbamates de métaux, tels que des dioctylthiocarbamates de zinc et l'heptylphényl dithiocarbamate de baryum ; et des sels de métaux du groupe II d'acides phosphorodithioïques comme le dicyclohexylphosphorodithioate de zinc et les sels de zinc d'acide phosphorodithioïque. Des agents d'extrême-pression supplémentaires ne contenant ni phosphore ni soufre comprennent des cires de paraffine chlorées, des savons de plomb comme le naphtéate de plomb et d'autres matières connues de l'homme de l'art. Un certain nombre d'agents d'extrême-pression ont été décrits dans la technique, comprenant ceux indiqués ci-dessus et d'autres types encore ; voir, par exemple, la description dans "Lubrifiant Additives - Recent Developments" par M.W. Ranney, Noyes Data Corporation, New Jersey (1978), en particulier pages 165-204, ce document étant incorporé ici par référence pour son contenu à ce sujet.

Les agents d'extrême-pression utilisés dans les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention sont souvent incorporés dans des concentrés ou paquets d'additifs et sous cette forme peuvent contenir un ou plusieurs solvants/diluants inertes qui à leur tour peuvent constituer une ou plusieurs huiles. Ces huiles ne sont pas considérées comme étant des huiles de base au sens de la présente invention et en raison de leur proportion relativement faible dans les compositions d'huile totales de la présente invention, elles ne sont pas comprises dans le terme "huile de base" tel qu'utilisé ici.

L'agent ou les agents d'extrême-pression utilisés dans les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention sont utilisés à une concentration convenable pour donner une composition d'huile contenant moins d'environ 0,10 pour cent en poids de

phosphore et moins d'environ 1,5 pour cent en poids de soufre. Typiquement, ils contiennent moins de 0,05 pour cent de phosphore et moins de 1,0 pour cent de soufre et, comme la teneur en phosphore et en soufre de l'agent peut être elle-même un pourcentage relativement faible de son poids total, cela veut dire que l'agent peut être utilisé à raison, par exemple, d'environ 0,25-10 pour cent d'agent contenant du phosphore et d'environ 0,25-20 pour cent d'agent contenant du soufre. Habituellement, toutefois, l'agent ou les agents d'extrême-pression seront utilisés à raison, par exemple, d'environ 0,5-10 pour cent de chaque agent. Si l'agent utilisé contient à la fois du phosphore et du soufre, il est utilisé à des concentrations convenables pour donner des compositions fluides pour transmissions automatiques ayant les teneurs en phosphore et en soufre spécifiées ci-dessus. Généralement, les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention contiennent au moins environ 0,01 pour cent en poids tant de phosphore que de soufre. Typiquement, elles contiennent au moins environ 0,02 pour cent de phosphore et environ 0,2 pour cent de soufre.

En plus de l'huile de base (A-1) et de l'agent d'extrême-pression (B), les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention contiennent de préférence un ou plusieurs dispersants (C) pour huiles lubrifiantes. Ces dispersants sont caractérisés par leur capacité de mettre en suspension et/ou de disperser la boue, etc., dans des compositions lubrifiantes et ils sont solubles dans l'huile ou dispersables de manière stable dans les compositions lubrifiantes aux proportions et dans l'environnement que l'on utilise.

Les dispersants, quand ils sont présents, sont utilisés à raison d'environ 0,01 % à environ 20 % en poids ou plus, suivant des facteurs tels que la nature du dispersant et la nature de l'huile lubrifiante. Habituellement, ces dispersants sont utilisés à raison d'environ 0,1 % à

environ 15 % en poids. Ces pourcentages sont pris par rapport au poids total de la composition d'huile lubrifiante finale.

Le terme "dispersant" tel qu'utilisé dans la présente description et les revendications désigne des matières choisies parmi (C-1) des dispersants azotés acylés de poids moléculaire élevé ; (C-2) des dispersants à base d'esters de poids moléculaire élevé ; (C-3) des dispersants à base de composés de Mannich de poids moléculaire élevé ; (C-4) des dispersants à base d'hydrocarbylamines de poids moléculaire élevé ; (C-5) des produits d'un ou plusieurs des types (C-1) à (C-4) ayant subi un traitement ultérieur ; (C-6) des dispersants interpolymères ayant des groupes pendants répétés contenant jusqu'à environ 24 atomes de carbone ; et (C-7) des mélanges de deux ou plus de n'importe lesquels des dispersants des types (C-1) à (C-6). La préparation et l'utilisation de ces dispersants sont généralement connues dans la technique.

(C-1) Dispersants azotés acylés de poids moléculaire élevé

Ces dispersants peuvent être généralement caractérisés comme étant des matières qui possèdent au moins un groupe de solubilisation dans l'huile de poids moléculaire élevé qui est un groupe à base d'hydrocarbure contenant ordinairement au moins environ 30 atomes de carbone aliphatiques et caractérisés en outre en ce qu'ils ont au moins un atome d'azote lié directement à un groupe polaire.

Les dispersants de la classe (C-1) sont habituellement des mélanges complexes dont la composition précise n'est pas facilement identifiable. En conséquence, ces dispersants sont fréquemment décrits par une méthode de préparation. Des exemples de dispersants de la classe (C-1) sont décrits dans de nombreux brevets des E.U.A. comprenant les suivants :

	3 172 892	3 341 542	3 630 904
	3 215 707	3 444 170	3 632 511
	3 219 666	3 448 048	3 787 374
	3 272 746	3 454 607	3 804 763
5	3 316 177	3 541 012	3 836 470

Les brevets des E.U.A. ci-dessus sont expressément incorporés ici par référence pour leurs enseignements de préparation et d'utilisation de dispersants de la classe (C-1).

Un procédé commode pour la préparation de dispersants de la classe (C-1) comprend la réaction d'un "agent d'acylation acide carboxylique" avec un composé contenant de l'azote tel qu'une amine, isolément ou en combinaison encore avec un composé organique hydroxylé. Telle qu'utilisée ici, l'expression "agent d'acylation acide carboxylique" décrit un acide ou ses dérivés tels qu'un anhydride, un halogénure d'acide, un ester, un amide, un imide, une amidine, etc. Ces agents d'acylation acides carboxyliques ont été décrits précédemment en détail. Ils comprennent des agents d'acylation acides monocarboxyliques ou des agents d'acylation acides polycarboxyliques.

Des agents d'acylation acides monocarboxyliques et polycarboxyliques ont été décrits, par exemple, dans les brevets des E.U.A. N° 3 087 936, 3 163 603, 3 172 892, 3 189, 544, 3 219 666, 3 272 746, 3 288 714, 3 306 907, 3 331 776, 3 340 281, 3 341 542, 3 346 354, 3 381 022 et 3 755 169. Pour abrégé, ces brevets sont incorporés ici par référence pour leurs enseignements concernant la préparation et l'utilisation d'agents d'acylation acides mono- et polycarboxyliques. Des agents d'acylation préférés contiennent habituellement au moins environ 50 atomes de carbone aliphatiques dans les atomes des substituants.

La préparation d'agents d'acylation acides monocarboxyliques typiquement utiles est décrite dans le brevet des E.U.A. N° 3 833 624, colonnes 2 à 4, lignes 51-73, 1-75 et 1-35, respectivement. Cette description est expressément incorporée ici pour son enseignement concernant des agents d'acylation acides monocarboxyliques, leur

préparation et leur utilisation. Le brevet des E.U.A. N°
 3 697 428 décrit des agents d'acylation acides polycar-
 boxyliques dans les colonnes 2 à 4, lignes 21-72, 1-75 et
 1-48, respectivement. Cette description est aussi expres-
 5 sément incorporée ici par référence pour son enseignement
 concernant la préparation et l'utilisation d'agents
 d'acylation acides polycarboxyliques. Typiquement, ces
 agents d'acylation acides mono- et polycarboxyliques sont
 formés commodément à partir de polymères d'oléfines
 10 halogénés qui sont mis à réagir avec des acides non
 saturés en alpha,bêta, leurs anhydrides, esters, etc.

Des agents d'acylation acides monocarboxyliques
 préférés sont des agents d'acylation acides mono- et di-
 carboxyliques correspondant à des composés tels que des
 15 acides acryliques substitués à base d'hydrocarbures et
 des anhydrides ou acides succiniques substitués à base
 d'hydrocarbures.

Des composés azotés utiles pour la préparation de
 dispersants de la classe (C-1) comprennent des mono- et
 20 polyamines primaires ou secondaires, caractérisées par un
 radical ayant la configuration



Les deux valences restantes de l'atome d'azote du radical
 >N-H sont de préférence satisfaites par l'hydrogène, des
 25 groupes amino, amino substitué ou des radicaux organiques
 liés à l'atome d'azote par une liaison directe carbone-
 azote. Ces amines comprennent l'ammoniaque, des mono-
 amines et polyamines aliphatiques, des hydrazines, des
 amines aromatiques, des amines hétérocycliques, des
 30 amines carboxyliques, des arylène amines, des alcoylène
 amines, des amines N-hydroxyalcoylées, etc. Habituellement,
 on utilisera une alcoylène polyamine contenant deux ou
 trois atomes de carbone dans les portions alcoylène et
 de deux à dix atomes d'azote de groupea amino ayant un
 35 ou deux atomes d'hydrogène par atome d'azote de groupe

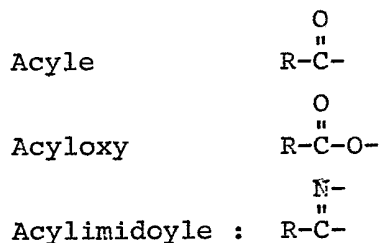
amino. On préfère les éthylène polyamines telles que la diéthylène triamine, une tétraéthylène polyamine et leurs mélanges comprenant des mélanges du commerce contenant de la pipérazine, des aminoéthoxy pipérazines, etc.

On trouvera d'autres exemples de telles amines dans le brevet des E.U.A. N° 3 879 308, colonnes 10 et 11, lignes 11-68 et 1-53. Cette description d'amines typiquement utiles est expressément incorporée ici par référence. D'autres types d'amines comprenant des exemples particuliers sont décrits, évidemment, dans les brevets ci-dessus concernant des dispersants azotés acylés de poids moléculaire élevé.

La réaction entre les composés contenant de l'azote (par exemple une amine) et l'agent d'acylation acide carboxylique a pour résultat la fixation directe d'un atome d'azote à un radical polaire dérivé du groupe acylant. La liaison formée entre l'atome d'azote et le radical polaire peut être caractérisée comme étant un radical amide, imide, amidine, sel ou des mélanges de ces radicaux. Les proportions relatives exactes de ces radicaux dans un produit particulier peuvent ne pas être connues avec précision car elles dépendent dans une large mesure de l'agent d'acylation, du composé azoté et des conditions dans lesquelles la réaction est conduite. Par exemple, une réaction faisant intervenir un acide ou un anhydride avec des amines à des températures inférieures à environ 50°C donnera principalement une liaison sel. Toutefois, des réactions à des températures relativement plus élevées, par exemple au-dessus de 80°C et allant jusqu'à environ 250°C ou plus, donnent principalement une liaison imide, amide, amidine ou leurs mélanges.

Généralement, toutefois, les dispersants de la classe (C-1) peuvent être caractérisés en ce qu'ils contiennent au moins un groupe acyle, acyloxy ou acylimidoyle ayant au

moins environ 50 atomes de carbone qui est lié directement à un atome d'azote. Les structures de ces groupes, telles que définies par l'International Union of Pure and Applied Chemistry, sont les suivantes : (R représentant un groupe à base d'hydrocarbure monovalent ou un groupe similaire)



Les dispersants azotés acylés de poids moléculaire élevé de la classe (C-1) peuvent aussi contenir d'autres groupes polaires. Par exemple, l'agent d'acylation acide carboxylique peut être mis à réagir avec un alcool polyhydrique et être mis ensuite à réagir avec une amine. Un tel dispersant azoté acylé de poids moléculaire élevé est décrit dans le brevet des E.U.A. N° 3 836 470. En variante, par exemple, un agent d'acylation acide polycarboxylique peut être mis à réagir, par exemple, avec un alcoylène polyamine, et le produit de réaction résultant mis en contact avec certains alcools polyhydriques. De tels dispersants azotés acylés sont décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3 632 511. Ces deux derniers brevets des E.U.A. sont expressément incorporés ici par référence pour leur description de la préparation et de l'utilisation de tels dispersants.

Pour permettre de mieux comprendre ce que sont les dispersants azotés acylés de poids moléculaire élevé, on présente dans le Tableau I plusieurs exemples particuliers de tels dispersants.

TABLEAU I

Exemple	Agent d'acylation acide carboxylique (I)	Composé azoté (par exemple amine) (II)	Rapport des équivalents, I:II	Température de réaction, °C
A-1	Anhydride polyisobutényl (poids mol.* environ 900) préparé à partir de polyisobutène chloré	Mélange de polyéthylène amines contenant 3-7 groupes amino par molécule	0,48	150
A-2	Le même qu'à l'exemple 1	Pentaéthylène hexamine du commerce	0,41	150
A-3	Comme exemple 1, à ceci près que le poids mol.* du polyisobutène est d'environ 1050	Pentaéthylène hexamine du commerce	0,61	150
A-4	Comme exemple 1, à ceci près que le poids mol.* du polyisobutène est d'environ 850	Diéthylènetriamine	1,0	150
A-5	Le même qu'à l'exemple 4	Ethylènediamine	1,0	150
A-6	Le même qu'à l'exemple 4	Di-(1,2-propylène)triamine	1,0	180-190
A-7	Le même qu'à l'exemple 4	N-(2-hydroxyéthyl)- triméthylènediamine	1,06	150-155
A-8	Le même qu'à l'exemple 1	20 parties (en poids) du mélange d'amines de l'exemple 1, 80 parties de triéthylènetétramine	0,91	150
A-9	Le même qu'à l'exemple 1	Le même qu'à l'exemple 1	1,33	150
A-10	Comme exemple 1, à ceci près que le poids mol.* du polyisobutène est d'environ 1100	Penta-érythritol, suivi de polyéthylène amine de l'exemple 1 (rapport des équivalents alcool/amine 7,7:1)	0,44	150-210

* Masses moléculaires moyennes en nombre déterminées par osmométrie en phase vapeur

(C-2) Dispersants à base d'esters de poids moléculaire élevé.

Les dispersants à base d'esters de poids moléculaire élevé peuvent être généralement caractérisés comme contenant au moins un groupe à base d'hydrocarbure ayant au moins environ 30 atomes de carbone aliphatiques et caractérisés encore comme ayant au moins un groupe ester. Pour la commodité de la description, ces dispersants à base d'esters de poids moléculaire élevé de la classe (C-2) sont sensiblement exempts de groupes formés par la réaction d'un atome d'azote de groupe amino avec un agent d'acylation dans la mesure où de tels dispersants sont inclus dans la classe (C-1) ci-dessus.

Les dispersants de la classe (C-2) sont bien connus dans la technique. Des exemples de tels dispersants sont ceux décrits dans les brevets des E.U.A. suivants :

	3 381 022	3 697 428
	3 522 179	3 833 624
	3 542 678	3 838 052
20	3 542 680	3 879 308
	3 576 743	

Ces brevets sont expressément incorporés ici pour leurs enseignements concernant l'utilisation et la préparation de dispersants à base d'esters de poids moléculaire élevé.

Les dispersants de la classe (C-2) sont ordinairement des mélanges complexes de matières contenant des esters dont la composition et/ou la structure précises ne sont souvent pas facilement identifiables. En conséquence, ces dispersants de la classe (C-2) sont souvent décrits d'après leur méthode de préparation.

Les dispeesants de la classe (C-2) sont généralement préparés par la réaction d'un agent d'acylation acide carboxylique tel que décrit ci-dessus dans la classe (C-1) avec un composé organique mono ou polyhydroxylé. De plus, sont incluses avec les dispersants de la classe (C-2) les matières préparées par la réaction d'un agent d'acylation

acide carboxylique avec un composé mono- ou polyhydroxylé et ensuite réaction avec un agent d'acylation acide carboxylique. Des composés organiques mono- et polyhydroxylés typiquement utiles ont des structures très
5 diverses.

Les composés hydroxylés peuvent être des alcools monohydriques et polyhydriques aliphatiques et des composés hydroxy-aromatiques tels que des phénols et des naphhtols. Les alcools monohydriques comprennent le
10 méthanol, l'éthanol, l'isooctanol, le dodécanol, le cyclohexanol, l'eicosanol, l'alcool néopentylique, l'alcool isobutylique, etc. Les alcools polyhydriques contiendront normalement de 2 à environ 10 radicaux hydroxy. Ces alcools polyhydriques sont illustrés, par exemple, par
15 l'éthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le tétraéthylène-glycol, le dipropylène-glycol et d'autres alcoylène-glycols dans lesquels le radical alcoylène contient d'environ 2 à environ 8 atomes de carbone. D'autres alcools polyhydriques utiles comprennent
20 le glycérol, le monooléate de glycérol, le monostéarate de glycérol, l'éther monométhylique du glycérol, le pentaérythritol, l'acide 9,10-dihydroxy stéarique, le sorbitol, le mannitol, le 1,3-cyclohexanediol, etc. Des hydrates de carbone avec des groupes hydroxy libres tels que des
25 sucres, des amidons et des celluloses sont utiles dans la préparation de dispersants à base d'esters de poids moléculaire élevé de la classe (C-2). Des exemples de ces hydrates de carbone sont le glucose, le fructose, le sucrose, le mannose et le galactose.

30 Des composés aromatiques mono- et polyhydroxylés typiquement utiles comprennent ceux dans lesquels le noyau aromatique du composé aromatique est un noyau benzénique ou un noyau aromatique d'hydrocarbure condensé comme celui du naphhtalène. Des monohydroxy et polyhydroxy phénols et
35 naphhtols sont des composés hydroxy-aromatiques spécialement

utiles. Des exemples de tels composés mono- et polyhydroxy aromatiques sont ceux décrits dans le brevet des E.U.A. N° 3 542 680 qui est expressément incorporé ici par référence pour sa description de dispersants à base d'esters de poids moléculaire élevé utilisant des composés mono- et polyhydroxy aromatiques.

Des composés organiques hydroxylés préférés comprennent ceux qui sont des alcools aliphatiques polyhydriques contenant jusqu'à 10 atomes de carbone. Parmi eux, on peut mentionner une classe spécialement préférée d'alcools polyhydriques comprenant des alcanols polyhydriques contenant de 3 à 10, de préférence de 3 à 6 atomes de carbone, et ayant au moins 3 groupes hydroxyle. Des exemples de tels alcools sont le glycérol, le 2-hydroxyméthyl-2-méthyl-1,3-propanediol (c'est-à-dire TME), le 2-hydroxyméthyl-2-éthyl-1,3-propanediol (c'est-à-dire TMP), le 1,2,4-butanetriol, le 1,2,6-hexanetriol et le 1,2,3-pentanetriol, etc. Pour permettre de mieux comprendre ce que sont ces dispersants à base de polyesters de poids moléculaire élevé, on présente des exemples particuliers de tels dispersants dans le Tableau II.

TABLEAU II

Exemple	Agent d'acylation acide carboxylique	Composé organique hydroxylé	Rapport en poids agent d'acylation/ composé organique hydroxylé	Température de réaction, °C
A-11	Acide polyisobutylène (poids mol.* environ 1000) acrylique préparé à partir de polyisobutylène chloré et d'acide acrylique	sorbitol	81:5	115-205
A-12	Anhydride polyisobutylène (poids mol.* environ 1100-1130) succinique préparé à partir de polyisobutylène chloré et d'anhydride maléique	2-hydroxyméthyl-2-éthyl- 1,3-propanediol (TMP) et penta-érythritol au rapport 1:1 en poids	397:96	170-220
A-13	Anhydride polyisobutylène (poids mol.* environ 1025) succinique préparé à partir de polyisobutylène chloré et d'anhydride maléique	phénol	514:141	153
A-14	Anhydride polyisobutylène (poids mol.* environ 1000) succinique préparé à partir de polyisobutylène chloré et d'anhydride maléique	9,10-hydroxystéarate de butyle	525:422	110-200

* Poids moléculaire moyen en nombre déterminé par osmométrie en phase vapeur

(C-3) Dispersants à base de produits de Mannich de poids moléculaire élevé.

Les dispersants de la classe (C-3) peuvent être caractérisés comme étant des produits de réaction d'alcoyl
 5 phénols dans lesquels le groupe alcoyle contient au moins environ 30 atomes de carbone avec des aldéhydes alipha-
 tiques inférieurs (spécialement le formaldéhyde) et des amines (spécialement des polyalcoylène polyamines). Ces
 dispersants sont bien connus dans la technique et sont
 10 décrits dans les brevets des E.U.A. suivants :

	3 169 516	3 725 277
	3 413 347	3 736 357
	3 448 047	3 772 359
	3 591 598	3 798 165
15	3 649 229	3 872 019

Ces brevets sont expressément incorporés ici par référence pour leurs enseignements concernant la préparation et l'utilisation de dispersants à base de produits de Mannich.

Les dispersants à base de produits de Mannich de poids
 20 moléculaire élevé sont souvent des mélanges complexes dont la composition précise n'est pas facilement identifiable. En conséquence, ces matières sont fréquemment décrites d'après leur méthode de préparation. Ainsi, par exemple,
 un composé hydroxy-aromatique est mis à réagir avec un
 25 composé carbonylé et un composé contenant au moins un groupe amino primaire ou secondaire pour former les dispersants compris dans la classe (C-3).

Les exemples représentatifs de phénols alcoylés de poids moléculaire élevé comprennent un polypropylène-
 30 phénol, un polybutylène-phénol, un polyamylène-phénol et des phénols substitués de manière similaire. Au lieu du phénol, on peut utiliser des dérivés alcoylés de poids moléculaire élevé de résorcinols, d'hydroquinones, de catéchols, de crésols, de xylénols, etc.

35 Des aldéhydes typiques sont les aldéhydes aliphatiques, comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le bêta-hydroxy-butyraldéhyde ; des aldéhydes aromatiques, comme le

benzaldéhyde, des aldéhydes hétérocycliques, comme le furfural, etc. Des aldéhydes préférés sont, toutefois, des aldéhydes aliphatiques, le formaldéhyde étant particulièrement préféré.

5 Les amines utiles comprennent celles qui contiennent un groupe amino caractérisé par la présence d'au moins un atome d'hydrogène actif. Des amines typiques sont les alcoylène polyamines comme l'éthylènediamine, la propylène-
10 diamine, des polyalcoylène polyamines comme la diéthylène-triamine, la triéthylènetétramine ; des hydroxy-amines telles que des alcoylène-amines et polyalcoylène-polyamines hydroxylées, et les amines aromatiques telles que les o-, m- et p-phénylamines. Des amines hétérocycliques qui sont utilisables sont celles caractérisées par la fixation d'un
15 atome d'hydrogène sur un atome d'azote dans un groupe hétérocyclique. Des exemples représentatifs de ces amines sont la morpholine, la thiomorpholine, l'imidazoline et la pipéridine.

20 On trouvera des exemples particuliers typiques des dispersants de la classe (C-3) dans les brevets cités ci-dessus décrivant des dispersants à base de produits de Mannich.

(C-4) Dispersants à base d'hydrocarbyl amines.

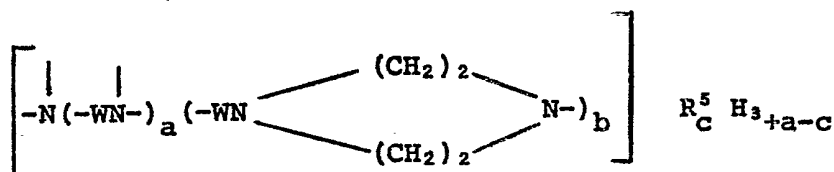
25 Les dispersants de la classe (C-4) peuvent être généralement caractérisés comme étant des matières de poids moléculaire élevé ayant au moins une portion amino reliée à un groupe hydrocarbyle d'au moins environ 30 atomes de carbone. Des sels d'acides minéraux de ces amines sont inclus aussi dans la classe (C-4), comme par exemple les
30 dispersants du brevet des E.U.A. N° 3 573 010. Ces dispersants sont bien connus dans la technique. Les brevets des E.U.A. suivants sont des exemples de la préparation et de l'utilisation de tels dispersants et sont incorporés ici par référence :

-36-

	3 275 554	3 671 511
	3 373 112	3 755 433
	3 438 757	3 822 209
	3 454 555	3 869 514
5	3 565 804	3 873 460
	3 573 010	

On peut préparer facilement les dispersants de la classe (C-3) en combinant un halogénure aliphatique ou alicyclique avec l'amine désirée dans des proportions molaires appropriées. L'halogénure peut être dérivé d'un hydrocarbure par halogénéation et l'hydrocarbure est habituellement dérivé de la polymérisation d'oléfines contenant environ 2 à 6 atomes de carbone. Des oléfines typiques utilisables sont le propylène, l'isobutylène, le 1-pentène et le 4-méthyl-1-pentène. Des oléfines habituellement préférées sont le propylène et l'isobutylène.

Des dispersants hydrocarbyl amines typiques sont représentés le plus souvent par la formule



dans laquelle W est un groupe alcoylène de 2 à 6 atomes de carbone ; a est un nombre entier de 0 à 10 ; b est un nombre entier choisi parmi 0 et 1 ; a + 2b est un nombre entier de 1 à 10 ; c est un nombre entier de 1 à 5 et compris en moyenne entre 1 et 4 pour la composition entière et est inférieur au nombre d'atomes d'azote de groupes amine dans la molécule ; et R⁵ est un groupe hydrocarbyle d'au moins environ 30, de préférence de 60 à 200 atomes de carbone aliphatiques. Ainsi, ces hydrocarbyl amines de poids moléculaire élevé comprennent des mono- et polyamines substituées par au moins un groupe hydrocarbyle de poids moléculaire élevé. Les amines de la classe (C-4) peuvent être aussi des amines hydroxylées.

(C-5) Produits des classes (C-1), (C-2), (C-3) et (C-4) ayant subi un traitement ultérieur.

Les dispersants des classes (C-1) à (C-4) peuvent être soumis à un traitement ultérieur par des réactifs tels que l'urée, la thio-urée, le sulfure de carbone, des aldéhydes, des cétones, des anhydrides, des nitriles, des époxydes, des composés du bore, des sels de métaux, des composés du phosphore, etc., pour former des dispersants solubles dans l'huile ou dispersables de manière stable. Des exemples de matières de ce type sont décrits dans les brevets des E.U.A. suivants :

10	3 036 003	3 281 428	3 502 677	3 639 242
	3 087 936	3 282 955	3 513 093	3 649 229
	3 200 107	3 367 943	3 533 945	3 697 574
	3 216 936	3 403 102	3 539 633	3 702 757
	3 254 025	3 455 831	3 579 450	3 703 536
15	3 256 185	3 455 832	3 591 598	3 704 308
	3 278 550	3 493 520	3 600 372	3 912 641

Ces brevets sont incorporés ici par référence pour leurs enseignements concernant la préparation et l'utilisation de dispersants des classes (C-1) à (C-4) ayant subi un traitement ultérieur.

(C-6) Dispersants interpolymères ayant des groupes pendants répétés contenant jusqu'à environ 24 atomes de carbone.

Ces dispersants de la classe (C-6) peuvent être caractérisés comme étant des matières qui normalement peuvent servir à améliorer l'indice de viscosité de compositions lubrifiantes et jouent aussi le rôle de dispersants. Les groupes pendants répétés sont normalement des groupes ayant un effet de solubilisation dans l'huile (c'est-à-dire qu'ils ont pour action d'augmenter la solubilité du dispersant interpolymère dans l'huile).

Les dispersants interpolymères sont généralement utilisés en combinaison avec n'importe lesquels des dispersants des classes (C-1) à (C-5) ci-dessus, mais peuvent être utilisés isolément dans les compositions lubrifiantes sans autres dispersants. Les dispersants interpolymères se distinguent des dispersants des classes (C-1) à (C-5) par le caractère répété des groupes pendants. Les dispersants

interpolymères, de plus, ne contiennent normalement pas de chaînes carbonées aliphatiques de plus d'environ 24 atomes de carbone. De nombreux exemples de ces matières sont connus de l'homme de l'art. On trouve certains de ces exemples dans les brevets des E.U.A.

3 329 658	3 666 730
3 449 250	3 687 849
3 519 565	3 702 300
	3 933 761

qui sont incorporés ici par référence pour leurs enseignements concernant la préparation et l'utilisation de dispersants interpolymères ayant des groupes pendants répétés contenant jusqu'à environ 25 atomes de carbone. Un type préféré de dispersant interpolymère est le type de dispersant décrit dans le brevet des E.U.A. N° 3 702 300 (ci-dessus) qui est un ester alcoylique mixte azoté d'un copolymère styrène-anhydride maléique ayant des radicaux ester mixtes de 1 à 24 atomes de carbone.

(C-7) Mélanges de dispersants des classes (C-1) à (C-6)

On peut aussi utiliser des mélanges d'un ou plusieurs dispersants choisis parmi ceux de n'importe lesquelles des classes (C-1) à (C-6), spécialement et de préférence des combinaisons de dispersants ayant subi un traitement ultérieur au bore avec d'autres dispersants.

Selon un aspect préféré de la présente invention, les compositions fluides pour transmissions automatiques comprennent (A-1) et (B) en combinaison avec un dispersant (C-4) contenant du bore. Des dispersants contenant du bore ont été décrits dans la technique antérieure comme étant utiles dans des compositions lubrifiantes. Des exemples typiques de dispersants contenant du bore sont ceux décrits dans les brevets des E.U.A. suivants :

	Brevets des E.U.A.	Type de dispersant
	3 000 916	Azoté acylé, boraté
	3 087 936	Azoté acylé, boraté
	3 254 025	Azoté acylé, boraté
5	3 281 428	Azoté acylé, boraté
	3 282 955	Azoté acylé, boraté
	3 306 908	Azoté acylé, boraté
	3 344 069	Azoté acylé, boraté
	3 449 362	Azoté acylé, boraté
10	3 666 662	Azoté acylé, boraté
	3 533 945	A base d'ester, boraté
	3 442 808	A base de produit de Mannich, boraté
	3 539 633	A base de produit de Mannich, boraté
	3 697 574	A base de produit de Mannich, boraté
15	3 703 536	A base de produit de Mannich, boraté
	3 704 308	A base de produit de Mannich, boraté
	3 751 365	A base de produit de Mannich, boraté
	3 658 836	A base d'hydrocarbyle amine, boraté

20 Ces brevets sont incorporés ici par référence pour leurs descriptions concernant la préparation de l'utilisation de dispersants ayant subi un traitement ultérieur au bore.

25 Parmi les dispersants contenant du bore, on préfère particulièrement les dispersants azotés acylés ayant subi un traitement ultérieur au bore décrits dans les brevets des E.U.A. N° 3 087 936 et 3 254 025 qui sont incorporés ici par référence pour leur description concernant la préparation et l'utilisation de tels dispersants. Ces dispersants sont des compositions contenant de l'azote et du bore obtenues en traitant un dispersant azoté acylé

30 (voir la description de la classe (C-1) ci-dessus) caractérisé par la présence dans sa structure de (a) un radical succinique substitué à base d'hydrocarbure choisi parmi les radicaux succinoyloxy, succinimidoyloxy, succinoyloxy où le substituant à base d'hydrocarbure contient au moins environ

35 50 atomes de carbone aliphatiques et (b) un groupe contenant de l'azote caractérisé par un atome d'azote lié directement au radical succinique, par un composé du bore choisi parmi l'anhydride borique, un halogénure de bore, des acides du bore et des esters d'acides du bore en quantité convenable

pour fournir entre environ 0,1 atome de bore pour chaque mole du dispersant azoté acylé et environ 10 atomes de bore pour chaque atome d'azote du dispersant azoté acylé.

Des dispersants contenant du bore spécialement
5 préférés sont préparés en formant un produit intermédiaire azoté acylé par la réaction, à une température comprise entre environ 80°C et environ 250°C, d'un agent d'acylation acide succinique substitué par un polymère d'oléfine essentiellement aliphatique ayant au moins environ 50 atomes de
10 carbone aliphatiques dans le substituant polymère avec au moins un demi-équivalent d'une amine pour chaque équivalent du composé acylant utilisé, l'amine étant choisie parmi des alcoylène amines et des alcoylène amines hydroxylées, et en faisant réagir, à une température comprise entre
15 environ 50°C et environ 250°C, le produit intermédiaire azoté acylé de poids moléculaire élevé avec un composé du bore choisi parmi l'anhydride borique, les halogénures de bore, les acides du bore et les esters des acides du bore en quantité convenable pour fournir une teneur en bore
20 telle que spécifiée ci-dessus. Parmi cette sous-classe de dispersants contenant du bore, on préfère particulièrement ceux dans lesquels le substituant hydrocarbure de (a) est un polyisobutène ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'environ 700 à environ 5 000, comme déterminé
25 pas osmométrie en phase vapeur.

Les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention peuvent contenir aussi d'autres additifs pour lubrifiants connus dans la technique antérieure. Une brève revue des additifs classiques pour
30 compositions lubrifiantes est contenue dans les publications LUBRICANT ADDITIVES, par C.V. Smalheer et R.Kennedy Smith, publié par la firme Lezius-Hiles Company, Cleveland, Ohio (1967), et LUBRICANT ADDITIVES, par M.W. Ranney, publié par Noyes Data Corporation, Parkridge, New Jersey (1973).
35 Ces publications sont incorporées ici par référence pour

établir l'état de la technique en ce qui concerne l'identification de types tant généraux que particuliers d'autres additifs qui peuvent être utilisés conjointement avec les additifs de la présente invention.

5 En général, ces additifs supplémentaires comprennent (en plus des agents d'extrême-pressure et des dispersants mentionnés ci-dessus) des types d'additifs tels que des détergents contenant de la cendre, des additifs améliorant
10 l'indice de viscosité, des abaisseurs de point d'écoulement, des agents antimousse, des agents anti-usure, des inhibiteurs de rouille, des inhibiteurs d'oxydation, des inhibiteurs de corrosion, des agents de gonflement de joints et des modificateurs de frottement.

Les détergents contenant de la cendre sont bien
15 connus. Ils comprennent des sels basiques de métaux alcalins ou alcalino-terreux d'acides sulfoniques, d'acides carboxyliques ou d'acides organophosphorés. Les sels de ces acides que l'on utilise le plus couramment sont ceux de sodium, de potassium, de lithium, de calcium, de magnésium, de
20 strontium et les sels de calcium sont utilisés très fréquemment par rapport aux autres. Les "sels basiques" sont les sels de métaux connus dans la technique dans lesquels le métal est présent en quantité stoechiométriquement plus grande que celle nécessaire pour neutraliser l'acide. Des
25 sels superbasiques de potassium et de baryum d'acides sulfoniques du pétrole sont des exemples typiques de tels sels détergents basiques. Des détergents contenant de la cendre peuvent remplacer les dispersants décrits ci-dessus en totalité ou en partie dans les compositions lubrifiantes.

30 Des exemples d'abaisseurs de point d'écoulement sont les polymères d'éthylène, de propylène, d'isobutylène et d'acide alcoyl-méthacrylique. Les agents antimousse comprennent des silicones, un alcoyl thiooxane polymère, des poly(alcoyl méthacrylates), des terpolymères de diacétone
35 acrylamide et d'alcoyl acrylates ou méthacrylates, et les

produits de condensation d'un alcoylphénol avec le formaldéhyde et une amine.

Les additifs améliorant l'indice de viscosité comprennent des méthacrylates d'alcoyle polymérisés et copolymérisés et des esters mixtes d'interpolymères styrène-anhydride maléique ayant réagi avec des composés contenant de l'azote. Les additifs améliorant l'indice de viscosité peuvent servir aussi de dispersants dans les compositions.

Quand des additifs supplémentaires sont utilisés dans les présentes compositions fluides pour transmissions automatiques, ils sont utilisés aux concentrations dans lesquelles on les utilise normalement dans la technique. Ainsi, on les utilisera généralement à une concentration d'environ 0,001 % à environ 25 % en poids par rapport à la composition totale, en fonction, évidemment, de la nature de l'additif et de la nature de la composition fluide pour transmissions automatiques. Par exemple, les abaissseurs de point d'écoulement, les agents améliorant l'indice de viscosité, les agents antimousse, etc., sont normalement utilisés à raison d'environ 0,001 % à environ 10 % en poids par rapport à la composition totale, suivant la nature et le but de l'additif particulier.

Les compositions fluides pour transmissions automatiques selon la présente invention peuvent évidemment être préparées par divers procédés connus dans la technique. Un procédé commode consiste à ajouter les additifs sous la forme d'une solution concentrée ou d'une dispersion suffisamment stable (c'est-à-dire d'un concentré d'additifs) à une quantité suffisante de l'huile de base pour former la composition fluide finale désirée pour transmissions automatiques. Ce concentré contient les additifs en quantités convenables pour fournir la concentration désirée de chaque additif dans la composition fluide finale pour transmissions automatiques quand il est ajouté à une quantité prédéterminée d'une huile de base.

COMPOSITIONSExemple I

On prépare une composition utilisable comme fluide pour transmissions automatiques en utilisant, comme huile de base, 65 % de poly-1-décène ayant une viscosité de 4 centistokes à 100°C et 35 % d'une huile minérale 200N, et, comme additifs, en poids : 4 % d'un ester mixte de copolymère styrène-anhydride maléique ayant réagi avec un composé contenant de l'azote (préparé comme dans le brevet des E.U.A. N° 3 702 300) ; 3,0 % d'un agent de gonflement de joints constituant une spécialité, disponible dans le commerce ; 1 % du produit de réaction d'un anhydride polyisobutényl-succinique, de tétraéthylène pentamine du commerce et d'acide borique préparé comme dans le brevet des E.U.A. N° 3 254 025 ; 0,3 % d'un inhibiteur d'oxydation à base de diphénylamine disponible dans le commerce ; 0,1 % d'un phosphite de dialcoyle ; 0,5 % d'un modificateur de frottement classique à base de polyoxyéthylène (2) amine de suif ; 0,3 % d'un hydroxythioéther préparé en faisant réagir de l'oxyde de propylène et du t-dodécylmercaptan (préparé comme dans le brevet des E.U.A. N° 4 031 023) ; et 3,0 % du dispersant de l'exemple A-1.

Exemple II

On prépare une composition utilisable comme fluide pour transmissions automatiques en utilisant, comme huile de base, un poly-1-décène ayant une viscosité de 6 centistokes à 100°C et, comme additifs, en poids : 2,0 % d'un agent de gonflement de joints ; 2,8 % du dispersant de l'exemple A-5 ; 1,7 % d'un dispersant contenant du bore, le dispersant de base étant préparé d'abord comme dans l'exemple A-5 et traité ensuite par l'acide borique ; 0,2 % d'un agent d'extrême-pression hydrogénophosphite de dialcoyle ; 0,2 % d'un anti-oxydant à base de dipgénylamine disponible dans le commerce ; 0,3 % d'un mélange ester gras sulfuré-acide gras-oléfine ; et 0,5 % d'un hydroxythioéther

préparé en faisant réagir de l'oxyde de propylène et du t-dodécylmercaptan (préparé comme dans le brevet des E.U.A. N° 4 031 023).

5 Il est évident que l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et qu'on peut y apporter toutes variantes.

REVENDICATIONS

1. Composition d'huile comprenant :

(A) une huile de base exempte d'esters d'acides carboxyliques comprenant une quantité majeure d'un oligomère synthétique liquide d'oléfine à base d'hydrocarbure ; et

5 (B) une quantité mineure d'agent d'extrême-pression contenant du phosphore et du soufre,

cette composition d'huile ayant une viscosité de moins d'environ 100 000 cPo à -40°C (selon la méthode de la norme ASTM D-2983), une teneur en phosphore de moins
10 d'environ 0,10 pour cent en poids et une teneur en soufre de moins d'environ 1,5 pour cent en poids.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une viscosité de moins d'environ 12 000 cPo à -40°C.

15 3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a une viscosité de moins d'environ 20 centistokes à 100°C.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile de base (A) comprend un oligomère
20 d'alpha-oléfines normales ayant environ 6-18 atomes de carbone.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'oligomère a une teneur en dimère de moins de 15 pour cent en poids.

25 6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'oligomère est formé à partir d'une fraction d'oléfines purement hydrocarbonées contenant en moyenne environ 10 atomes de carbone.

7. Composition selon la revendication 5, caractérisée
30 en ce que l'oligomère est un oligomère hydrogéné.

8. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'oligomère est un oligomère non hydrogéné.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée

en ce que l'huile de base (A) ne contient pas plus d'environ 10 pour cent en poids d'huile naturelle.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile de base (A) est constituée essentiellement d'un oligomère synthétique liquide d'oléfines à base d'hydrocarbures.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'oligomère est purement hydrocarbyle et dérivé d'alpha-oléfines normales ayant environ 6-18 atomes de carbone.

12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition d'huile a une teneur en phosphore d'au moins environ 0,01 à moins de 0,05 pour cent en poids et une teneur en soufre d'au moins environ 0,01 à moins de 1,0 pour cent en poids.

13. Procédé pour faire fonctionner une transmission d'automobile à commande manuelle, selon lequel on lubrifie la transmission avec une composition d'huile selon l'une des revendications 1 à 12.

14. Transmission à commande manuelle contenant une composition d'huile selon l'une des revendications 1 à 12 comme lubrifiant.

15. Procédé pour faire fonctionner une transmission automatique d'automobile, selon on lubrifie la transmission avec une composition fluide pour transmissions automatiques comprenant :

(A-1) une huile de base comprenant une quantité majeure d'un oligomère synthétique liquide d'oléfines à base d'hydrocarbures, et

30 (B) une quantité mineure d'agent d'extrême-pression contenant du phosphore et du soufre,

cette composition fluide pour transmissions automatiques ayant une viscosité de moins d'environ 50 000 cPo à -40°C (selon la méthode de la norme ASTM D-2983), une teneur en phosphore de moins d'environ 0,10 pour cent en

poids et une teneur en soufre de moins d'environ 1,5 pour cent en poids.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le fluide pour transmissions automatiques est une composition ayant une viscosité de moins d'environ 12 000 cPo à -40°C.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le fluide pour transmissions automatiques est une composition ayant une viscosité de moins d'environ 20 centistokes à 100°C.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'huile de base (A-1) comprend un oligomère d'alpha-oléfines normales ayant environ 6-18 atomes de carbone.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'oligomère est une fraction d'oléfines purement hydrocarbyle contenant en moyenne environ 10 atomes de carbone.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'oligomère est un oligomère hydrogéné.

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'oligomère est un oligomère non hydrogéné.

22. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'huile de base (A-1) contient pas plus d'environ 10 pour cent en poids d'huile naturelle ou d'huile synthétique non-oléfinique.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que l'huile de base (A-1) est constituée essentiellement d'un oligomère synthétique liquide d'oléfines à base d'hydrocarbures.

24. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le fluide pour transmissions automatiques est une composition ayant une teneur en phosphore d'au moins environ 0,01 à moins de 0,05 pour cent en poids et une teneur en soufre d'au moins environ 0,01 à moins de 1,0 pour cent en poids.

25. Procédé selon l'une des revendications 15 à 24, caractérisé en ce que la composition fluide pour transmissions automatiques contient aussi un ou plusieurs dispersants (C) pour huiles lubrifiantes.

5 26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que les dispersants (C) sont choisis parmi :

 (C-1) Des dispersants azotés acylés de poids moléculaire élevé ;

10 (C-2) Des dispersants à base d'esters de poids moléculaire élevé ;

 (C-3) Des dispersants à base de produits de Mannich de poids moléculaire élevé ;

 (C-4) Des dispersants à base d'hydrocarbyle amines de poids moléculaire élevé ;

15 (C-5) Des produits d'une ou plusieurs des classes (C-1) à (C-4) ayant subi un traitement ultérieur ;

 (C-6) Des dispersants interpolymères ayant des groupes pendants répétés contenant jusqu'à environ 24 atomes de carbone ;

20 (C-7) Des mélanges de deux ou plus de n'importe lesquels des dispersants de (C-1) à (C-6).

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le dispersant (C) est un dispersant (C-4).

25 28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce que le dispersant (C-4) est un dispersant contenant du bore.

30 29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que le dispersant contenant du bore est un dispersant azoté acylé de poids moléculaire élevé ayant réagi avec un composé du bore en quantité convenable pour fournir au moins 0,1 atome de bore pour chaque mole du dispersant azoté acylé.